

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-029212

(43)Date of publication of application : 28.01.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
C08F299/00
C08L 57/04
C08L 61/14
C08L 63/00
C09D 5/00
C09D157/04
C09D161/14
C09D163/00
G03F 7/029
G03F 7/032
// H05K 3/06
H05K 3/28
H05K 3/46

(21)Application number : 10-210281

(71)Applicant : TAIYO INK MFG LTD

(22)Date of filing : 10.07.1998

(72)Inventor : TONI MIYAKO
SASAKI MASAKI
SAITO TERUO

(54) PHOTOSSETTING-THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND RESINOUS INSULATION PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive type photosetting-thermosetting resin compsn. useful for forming a resinous insulation layer which does not cause environmental pollution due to the evaporation of an org. solvent and the volume shrinkage of a dry coating, in particular a resinous insulation layer having via holes and to provide a resinous insulation pattern forming method.

SOLUTION: The resin compsn. contains (A) a resinous compd. having acid decomposable ester groups and a wt. average mol.wt. of 500-40,000, (B) a compd. having one ethylenically unsatd. bond in one molecule and also having a group which is decomposed by an acid to form a carboxylic acid, (C) a compd. which generates an acid when irradiated with active energy beams, (D) a photo-radical polymn. initiator and (E) an epoxy resin. The top of a substrate is coated with the compsn. and irradiated with active energy beams to form a coating and this coating is selectively irradiated with active energy beams having a shorter wavelength than the above active energy beams. After heating, the irradiated part is removed by development and the unirradiated part is cured by heating to form the objective resinous insulation pattern.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-29212

(P2000-29212A)

(43) 公開日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 F 7/038	5 0 5	G 0 3 F 7/038	5 0 5 2 H 0 2 5
C 0 8 F 299/00		C 0 8 F 299/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 57/04		C 0 8 L 57/04	4 J 0 2 7
61/14		61/14	4 J 0 3 8
63/00		63/00	B 5 E 3 1 4
審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-210281

(22) 出願日 平成10年7月10日 (1998.7.10)

(71) 出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(72) 発明者 十二 美弥子

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72) 発明者 佐々木 正樹

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(74) 代理人 100097135

弁理士 ▲吉▼田 繁喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性・熱硬化性樹脂組成物及び樹脂絶縁パターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 有機溶剤の蒸散による環境汚染や乾燥塗膜の体積収縮を生ずることのない樹脂絶縁層、特にバイヤホールを有する樹脂絶縁層の形成に有用なポジ型の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物及び樹脂絶縁パターン形成方法を提供する。

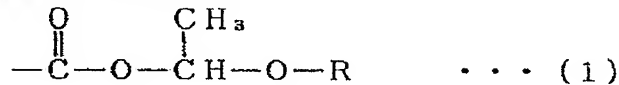
【解決手段】 組成物は、(A) 酸分解性エステル基を有する重量平均分子量500～40,000の樹脂化合物、(B) 1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有し、かつ、酸により分解してカルボン酸を生成する基を有する化合物、(C) 活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物、(D) 光ラジカル重合開始剤及び(E) エポキシ樹脂を含有する。この組成物を基材上に塗布し、活性エネルギー線を照射して塗膜を形成した後、上記活性エネルギー線より短波長の活性エネルギー線を選択的に照射し、加熱処理し、現像して上記活性エネルギー線の選択的照射部分の塗膜を除去し、次いで加熱硬化して樹脂絶縁パターンを形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸分解性エステル基を有する重量平均分子量500～40,000の樹脂化合物、(B) 1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有し、かつ、酸により分解してカルボン酸を生成する基を有する化合物、(C) 活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物、(D) 光ラジカル重合開始剤、及び(E) エポキシ樹脂を含有することを特徴とする光硬化性・熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 前記樹脂化合物(A)が、カルボキシ基及び／又はフェノール性水酸基を有し、固形分酸価が60～600mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が500～40,000であるアルカリ可溶性樹脂に、モノビニルエーテル化合物を反応せしめて得られる樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記アルカリ可溶性樹脂が、アクリル酸及び／又はメタクリル酸8～40重量%と他の単量体との共重合樹脂であり、固形分酸価が60～300mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が1,000～



(式中、Rは炭素数1～18のアルキル基又は

それらの水素原子が炭素数1～6のアルコキシ基で置換された基を表わす。)

【請求項7】 前記活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物(C)の活性化する波長が、光ラジカル重合開始剤(D)の活性化する波長より短いことを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】 前記エポキシ樹脂(E)中に、有機溶剤に難溶性である粉体エポキシ樹脂を20重量%以上含むことを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】 前記請求項1乃至8のいずれか一項に記載の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を基材上に塗布する工程、上記組成物の塗布層に活性エネルギー線を照射してタックフリーの塗膜を形成する工程、該塗膜に上記活性エネルギー線より短波長の活性エネルギー線を選択的に照射した後、加熱処理し、次いでアルカリ水溶液で現像して上記活性エネルギー線を選択的に照射した塗膜部分を除去する工程、及び現像処理後の塗膜を加熱処理して熱硬化する工程を含むことを特徴とする樹脂絶縁パターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種樹脂接着層の形成、プリント配線板におけるエッチングレジストやソルダーレジスト等のレジスト皮膜の形成、特に多層プリ

40,000であることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 前記アルカリ可溶性樹脂が、フェノールノボラック樹脂及び／又はクレゾールノボラック樹脂であり、固形分酸価が200～600mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が500～20,000であることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項5】 前記モノビニルエーテル化合物が、沸点が30～200℃のモノビニルエーテルであることを特徴とする請求項2乃至4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】 前記1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有し、かつ、酸により分解してカルボン酸を生成する基を有する化合物(B)が、下記一般式(1)で表わされる基を有する(メタ)アクリル酸エステル、又は、t-ブチル(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の組成物。

【化1】

ント配線板の製造におけるバイヤホールを有する樹脂絶縁層の形成に有用な光硬化性・熱硬化性樹脂組成物に関する。本発明はまた、このような光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を用いた樹脂絶縁パターンの形成方法、さらに詳しくは、有機溶剤を蒸散することなく、基材上に塗布した該組成物の塗布層に活性エネルギー線を照射してタックフリーの塗膜を形成でき、次いで上記活性エネルギー線より短波長の活性エネルギー線を選択的照射及び加熱処理後、アルカリ水溶液で現像することによりポジ型パターンを形成でき、さらに加熱硬化することにより耐熱性、電気絶縁性等の特性に優れた樹脂絶縁層が得られる樹脂絶縁パターンの形成方法にも関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】最近の半導体部品の急速な進歩により、電子機器は小型軽量化、高性能化、多機能化の傾向にあり、これらに追従してプリント配線板の高密度化が進みつつある。これらの高密度プリント配線板に対応して、多層プリント配線板の需要が増えてきた。さらに、これに対応して、新しい多層プリント配線板の製造方法が提唱されている。従来の多層プリント配線板の製造方法は、回路形成された内層板の面に、ガラスクロスなどの基材に樹脂ワニスを含浸させて乾燥処理した半硬化のシート状プリプレグを重ね、

さらに銅箔あるいは外層用銅張り積層板等を順に積み重ねていき、多層成形プレスにより加熱・加圧して硬化させ、多層プリント配線板を製造する方法である。しかしながら、層間の導通を取るバイヤホールを形成するため、ドリル又はレーザー等で1穴ずつ開ける必要があり、工程的に時間がかかるという問題と、プリプレグの厚みやドリルで開けられる穴径から高密度化に限界がある。

【0003】このような問題に対処するため、ネガ型の液状ソルダーレジスト組成物を中間絶縁層に用いた多層化技術（ビルドアップ工法）が提唱されている。しかしながら、光硬化系のネガ型であるため、中間絶縁層として必要な膜厚を1回の露光で光硬化できない。そのため、組成物の塗布、乾燥、露光、現像という工程を数回繰り返し、必要な膜厚を確保しなければならないという問題がある。また、この時、場合によってはレジスト中のレベリング剤等の添加剤が層間剥離を引き起こすという問題も発生する。さらに、液状化するために用いられている有機溶剤が乾燥工程の際に蒸散して環境を汚染するという問題もあり、また、これに伴って乾燥塗膜に体積収縮が生じ、樹脂絶縁層の膜厚コントロールが難しくなる。

【0004】このようなことから、回路形成された基板と銅箔を、アルカリ可溶性の熱硬化性樹脂組成物で加熱・圧着させ、表面銅箔のバイヤホール部のみエッチングした後、その下の樹脂層をアルカリ水溶液で溶解してバイヤホールを形成する工法（特開平5-218651号、特開平5-259649号、特開平5-343850号、特開平7-17003号）が提唱されている。しかしながら、これらの樹脂組成物は、アルカリ可溶の固形樹脂を有機溶剤に溶解して液状化し、銅箔又は回路形成されたプリント配線板に塗布し、熱乾燥してタックフリーな塗膜を得ている。この場合、銅箔をラミネート後、バイヤホールを形成し、熱硬化する際、樹脂組成物中に残存する有機溶剤が揮発し、気泡が発生して銅箔と樹脂組成物間に剥離が起こるといった問題がある。さらに、アルカリ水溶液により溶解されるのはバイヤホール部だけでなく、バイヤホール部より浸透したアルカリ水溶液がバイヤホール周辺（周壁部）の樹脂組成物をも溶解し、アンダーカット状になり、微細なバイヤホール形成ができないという問題もある。

【0005】本発明は、前記したような従来技術の問題を解決すべくなされたものであり、その基本的な目的は、有機溶剤を含有せず、従って有機溶剤の蒸散による環境汚染や乾燥塗膜の体積収縮を生ずることのない、各種樹脂接着層の形成、プリント配線板におけるエッチングレジストやソルダーレジスト等のレジスト皮膜の形成、特に多層プリント配線板の製造におけるバイヤホールを有する樹脂絶縁層の形成に有用な光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】本発明のより具体的な目的は、銅箔ラミネート方式による多層プリント配線板の製造において、熱硬化の際に残存有機溶剤による銅箔の剥離等を生ずるといった問題がなく、さらに、ポジ型にすることにより、厚膜の絶縁層作製時において、塗布、乾燥、露光、現像という工程を繰り返すことなく、厚膜を一括して塗布し、全面露光によりタックフリーの塗膜を形成でき、さらに必要に応じてバイヤホール形成部分のみの選択的露光、熱処理、現像を行なうのみで厚膜の塗膜にバイヤホールを形成することができ、層間剥離等を引き起こすことなく安定した形状のバイヤホール形成に有用な中間絶縁層として使用できるポジ型の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】さらに本発明の目的は、多層プリント配線板の中間絶縁層のパターン形成において、有害な有機溶剤を蒸散する工程を含まない、すなわち活性エネルギー線硬化により体積収縮を生ずることなくタックフリーな塗膜を形成でき、その後、上記活性エネルギー線より短波長の活性エネルギー線の照射、熱処理、現像、及び加熱硬化により、耐熱性、電気絶縁性、密着性等の諸特性に優れた高解像度の樹脂絶縁パターンを安定して生産性良く形成できる方法を提供することにある。

【0008】

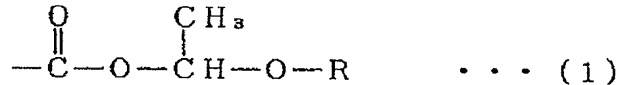
【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明によれば、（A）酸分解性エステル基を有する重量平均分子量500～40,000の樹脂化合物、（B）1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有し、かつ、酸により分解してカルボン酸を生成する基を有する化合物、（C）活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物（以下、光酸発生剤という）、（D）光ラジカル重合開始剤、及び（E）エポキシ樹脂を含有することを特徴とする光硬化性・熱硬化性樹脂組成物が提供される。

【0009】さらに本発明によれば、多層プリント配線板の製造において、中間絶縁層パターンの形成工程が、前記光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を基材上に塗布する工程、上記組成物の塗布層に活性エネルギー線を照射してタックフリーの塗膜を形成する工程、該塗膜に上記活性エネルギー線より短波長の活性エネルギー線を選択的に照射した後、加熱処理し、次いでアルカリ水溶液で現像して上記活性エネルギー線を選択的に照射した塗膜部分を除去する工程、及び現像処理後の塗膜を加熱処理して熱硬化する工程を含むことを特徴とする樹脂絶縁パターンの形成方法が提供される。

【0010】好適な態様においては、前記樹脂化合物

（A）としては、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有し、固形分酸価が60～600mg KOH/gであり、かつ重量平均分子量が500～40,000であるアルカリ可溶性樹脂に、モノビニルエーテル化合物を反応せしめて得られる樹脂が用いられる。上記ア

ルカリ可溶性樹脂としては、一つの好適な態様においては、固形分酸価が60～300mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が1,000～40,000であるアクリル酸及び／又はメタクリル酸（以下、アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの混合物を総称して（メタ）アクリル酸という）8～40重量%と他の単量体との共重合樹脂が用いられる。また、他の好適な態様においては、固形分酸価が200～600mg KOH/g、重量平均分子量が500～20,000のフェノールノボラック樹脂及び／又はクレゾールノボラック樹脂が用



（式中、Rは炭素数1～18のアルキル基又は

それらの水素原子が炭素数1～6のアルコキシ基

で置換された基を表わす。）

又は、*t*-ブチル（メタ）アクリレートが好ましい。また、光酸発生剤（C）と光ラジカル重合開始剤（D）の組み合わせとしては、前記光酸発生剤（C）の活性化する波長が、光ラジカル重合開始剤（D）の活性化する波長より短い化合物の組み合わせが用いられる。好ましくは、光酸発生剤（C）が活性化する限界波長（以下、この波長を $\lambda 1$ と略記する）よりも、50nm以上長波長の活性エネルギー線で活性化する光ラジカル重合開始剤の組み合わせが用いられる。前記エポキシ樹脂（E）としては、全エポキシ樹脂中に、有機溶剤に難溶性である粉体エポキシ樹脂を20重量%以上含むことが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係る光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、（A）酸分解性エステル基を有する樹脂化合物、（B）1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有し、かつ、酸により分解してカルボン酸を生成する基を有する化合物、（C）光酸発生剤、（D）光ラジカル重合開始剤、及び（E）エポキシ樹脂を含有していることを特徴としているポジ型の感光性組成物である。この光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、光酸発生剤（C）の活性化する限界波長（ $\lambda 1$ ）より長波長で活性化する光ラジカル重合開始剤の組み合わせを用いることを特徴としており、光学フィルター等により光酸発生剤（C）が活性化する限界波長（ $\lambda 1$ ）より短波長をカットした活性エネルギー線を、基材上に塗布した上記組成物の塗布層全面に照射（一次照射）することにより、光ラジカルのみ発生し、エチレン性不飽和結合を有する化合物

（例えば、前記（B）1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有し、かつ、酸により分解してカルボン酸を生成する基を有する化合物）がラジカル重合する。この反応により、体積収縮を生ずることなくタックフリーな塗

いられる。さらに、上記モノビニルエーテル化合物としては、沸点が30～200℃のモノビニルエーテルが好ましい。

【0011】また、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有し、かつ、酸により分解してカルボン酸を生成する基を有する化合物（B）としては、下記一般式

（1）で表わされる基を有する（メタ）アクリル酸エステル、

【化2】

膜を形成することができ、樹脂絶縁層の膜厚コントロールが容易となる。また、このように長波長の活性エネルギー線を用いることにより、厚膜硬化性を得ることが可能となる。

【0013】さらに、前記塗膜に、 $\lambda 1$ 以下の波長の活性エネルギー線を選択的に照射（二次選択照射）することにより、光酸発生剤（C）が反応し、照射部のみ選択的に酸を発生させることができる。次に、例えば約60～120℃で5～30分程度、好ましくは約70～100℃で10～20分程度、加熱処理することにより、酸の発生した部分（二次選択照射部分）のみ選択的に前記酸分解性エステル基を有する樹脂化合物（A）及び前記一次照射により光ラジカル重合した化合物（B）の重合体が分解して、アルカリ水溶液に可溶となる。従って、二次選択照射部分は、アルカリ水溶液による現像によって容易に溶解、除去され、パターンが形成される。その後、約140～180℃で15～60分程度、加熱処理することにより、二次選択照射されなかった部分の塗膜中に存在する光酸発生剤（C）が熱分解し、それによって発生する酸の触媒作用により、酸分解性エステル基を有する樹脂化合物（A）が分解して発生した酸及び前記一次照射により光カチオン重合した化合物（B）の重合体が分解して発生した酸、又は酸分解性エステル基自体の熱分解により発生した酸が、エポキシ樹脂と架橋反応し、耐熱性、電気絶縁性を有するパターン状樹脂絶縁膜を形成することができる。

【0014】前記酸分解性エステル基を有する重量平均分子量500～40,000の樹脂化合物（A）としては、フェノールノボラック樹脂やビニルフェノールの重合体から誘導される*t*-ブトキシカルボニルエステル基を持つ樹脂化合物、（メタ）アクリル酸-*t*-ブチルエステルの樹脂化合物、カルボキシル基及び／又はフェノ

ール性水酸基を有する樹脂にモノビニルエーテルを付加した樹脂化合物などがある。好適には、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有し、固形分酸価が60～600mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が500～40,000のアルカリ可溶性樹脂に、モノビニルエーテル化合物を反応せしめて得られる樹脂が用いられる。上記酸分解性エステル基を有する樹脂化合物(A)の重量平均分子量が500未満の場合、塗膜の強度が低下し、また、熱硬化後の特性が低下するので好ましくない。一方、重量平均分子量が40,000を越えた場合、アルカリ水溶液による現象が困難になるので好ましくない。

【0015】上記アルカリ可溶性樹脂としては、一つ的好適な態様においては、(メタ)アクリル酸8～40重量%と他の単量体との共重合樹脂が用いられる。他の単量体としては、スチレン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルフェノール；置換基としてメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、カプリル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、イソボロニル、メトキシエチル、ブトキシエチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル等の置換基を有するアクリレート、メタクリレート又はフマレート；ポリエチレングリコールのモノアクリレートもしくはモノメタクリレート、又はポリプロピレングリコールのモノアクリレート、モノメタクリレート；酢酸ビニル、酪酸ビニル又は安息香酸ビニル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；アクリロニトリル等が挙げられる。

【0016】これら樹脂化合物(A)の出発材料の上記共重合樹脂の重量平均分子量が1,000未満の場合、合成時の分子量のコントロールが難しく、また、誘導される樹脂化合物(A)の塗膜の強度が低下し、さらに、熱硬化後の特性が低下するので好ましくない。一方、重量平均分子量が40,000を越えた場合、アルカリ水溶液による現象が困難になるので好ましくない。さらに、これら樹脂化合物(A)の出発材料の前記共重合樹脂の酸価が60mg KOH/g未満の場合、活性エネルギー線照射及び加熱によって上記重合体から分解、生成するポリカルボン酸樹脂の酸価が低いと、塗膜の活性エネルギー線照射部(二次選択照射部)はアルカリ水溶液による現象が困難になり、一方、酸価が300mg KOH/gを越えた場合、共重合樹脂の粘度が高くなり、合成が困難になる。また、立体障害の影響により共重合樹脂に対するモノビニルエーテルの付加率が上がらないという問題が発生し、好ましくない。

【0017】また、前記アルカリ可溶性樹脂の他の好適な例としては、ビニルフェノールの重合体やフェノール樹脂やアルキルフェノール樹脂などが挙げられるが、フ

ェノールノボラック樹脂及び／又はクレゾールノボラック樹脂が好ましい。さらに、フェノール樹脂に部分的にジカルボン酸無水物を付加した樹脂などが使用できる。これら樹脂化合物(A)の出発材料のポリフェノール樹脂の重量平均分子量が500未満の場合、誘導される樹脂化合物(A)の塗膜の強度が低下し、また、熱硬化後の特性が低下するので好ましくない。一方、重量平均分子量が20,000を越えた場合、アルカリ水溶液による現象が困難になるので好ましくない。

【0018】さらに、これら樹脂化合物(A)の出発材料の上記フェノールノボラック樹脂及び／又はクレゾールノボラック樹脂の酸価が200mg KOH/g未満の場合、活性エネルギー線照射及び加熱によって上記重合体から分解、生成するポリフェノール樹脂の酸価が低いと、塗膜の活性エネルギー線照射部(二次選択照射部)はアルカリ水溶液による現象が困難になり、一方、酸価が600mg KOH/gを越えた場合、ポリフェノール樹脂の粘度が高くなり、立体障害の影響によりポリフェノール樹脂に対するモノビニルエーテルの付加率が上がりにくく、また、熱硬化時においても、立体障害により未反応のフェノール性水酸基が残り、電気特性等を低下させるという問題が発生し、好ましくない。

【0019】前記モノビニルエーテル化合物としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソプロピルエーテル、ビニル-*n*-プロピルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニル-*n*-ブチルエーテル、ビニル-*t*-ブチルエーテル、ビニル-*n*-アミルエーテル、ビニルイソアミルエーテル、ビニル-*n*-オクタデシルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルビニルエーテルなどが挙げられるが、沸点が30～200℃のモノビニルエーテル化合物が好ましい。モノビニルエーテル化合物の沸点が30℃未満の場合、前記樹脂化合物(A)の合成の際にポリカルボン酸樹脂及び／又はポリフェノール樹脂に付加し難くなる。一方、沸点が200℃を越えた場合、塗膜の加熱処理時、前記樹脂化合物(A)の熱分解によって生成したモノビニルエーテル化合物が同様に生成したポリカルボン酸樹脂及び／又はポリフェノール樹脂に再付加する可逆反応が起こり、塗膜の活性エネルギー線照射部(二次選択照射部)がアルカリ水溶液で現象困難になるため、好ましくない。

【0020】これらのモノビニルエーテル化合物は、適当な触媒中、常温～100℃でカルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基と反応し、前記樹脂化合物(A)が生成される。この合成反応は無触媒下でも進行するが、必要に応じて、微量の酸触媒や層間移動触媒等を用いることができる。カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基に対するモノビニルエーテル化合物の付加率は50%以上が好ましく、より好ましくは90%以上である。付加率が50%未満の場合、塗膜の活性エネルギー

10

20

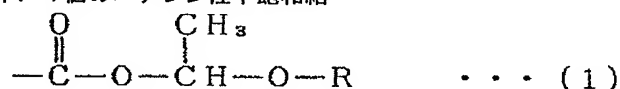
30

40

50

一線による二次選択照射がされなかった部分のアルカリ水溶液に対する耐現像性が不十分となり、良好なパターンが形成され難くなるため好ましくない。さらに、得られる樹脂化合物(A)の熱安定性を考慮した場合、遊離酸が分解触媒となるため、モノビニルエーテルの付加率を90%以上に上げることが好ましい。

【0021】前記1分子中に1個のエチレン性不飽和結



(式中、Rは炭素数1～18のアルキル基又は

それらの水素原子が炭素数1～6のアルコキシ基

で置換された基を表わす。)

上記一般式(1)で表わされる(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、(a)(メタ)アクリル酸や、ヒドロキシル基含有の(メタ)アクリレートに多塩基酸無水物を付加したモノ(2-アクリロイルオキシエチル)コハク酸、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)フタル酸、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)ヘキサヒドロフタル酸、モノ(2-アクリロイルオキシプロピル)コハク酸、モノ(2-アクリロイルオキシプロピル)フタル酸、モノ(2-アクリロイルオキシプロピル)ヘキサヒドロフタル酸、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)コハク酸、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)フタル酸、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)ヘキサヒドロフタル酸、モノ(2-メタクリロイルオキシプロピル)コハク酸、モノ(2-メタクリロイルオキシプロピル)フタル酸、モノ(2-メタクリロイルオキシプロピル)ヘキサヒドロフタル酸などのカルボキシル基含有不飽和化合物に、(b)ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソプロピルエーテル、ビニル-n-プロピルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、ビニル-t-ブチルエーテル、ビニルイソアミルエーテル、ビニル-n-アミルエーテル、ビニル-n-ヘキシルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル、ビニル-N-オクタデシルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルビニルエーテルなどのモノビニルエーテルを付加した化合物が挙げられる。また、これらの化合物(B)は、単独又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0022】さらに、これらの化合物(B)と共重合する1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物、例えば、スチレン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン；置換基としてメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、カプリル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘ

合を有し、かつ、酸により分解してカルボン酸を生成する基を有する化合物(B)としては、下記一般式(1)で表わされる基を有する(メタ)アクリル酸エステル、又は、t-ブチル(メタ)アクリレートを好適に用いることができる。

【化3】

キシル、イソボロニル、メトキシエチル、ブトキシエチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、フェノキシエチル、フェノキシエトキシエチル、アセチルオキシエチル等の置換基を有するアクリレート、メタクリレート又はフマレート；ポリエチレングリコールのモノアクリレートもしくはモノメタクリレート、又はポリプロピレングリコールのモノアクリレートもしくはモノメタクリレート；酢酸ビニル、酪酸ビニル又は安息香酸ビニル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；アクリロニトリル等を、活性エネルギー線照射(一次照射)により生成する共重合物のアルカリ溶解性を落とさない範囲、具体的には酸により共重合物が分解した時の酸価が80mg KOH/g以上となる範囲で加えてもよいが、揮発性の高い化合物は、環境汚染を引き起こすので好ましくない。

【0023】前記化合物(B)及び1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物の配合量は、前記樹脂化合物(A)100重量部当り、50～400重量部の割合が好ましい。これらの化合物は、本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を液状化するために必要な成分であり、上記範囲よりも少ない場合、組成物の粘度が高くなり、印刷性、レベリング性が得られなくなるので好ましくない。また、上記範囲を越えた場合、組成物の光硬化性が低下し、タックフリーな塗膜を得られ難くなるので好ましくない。

【0024】前記光酸発生剤(C)としては、ジアソニウム塩、ヨードニウム塩、プロモニウム塩、クロロニウム塩、スルホニウム塩、セレニウム塩、ピリリウム塩、チアピリリウム塩、ピリジニウム塩、フェロセニウム塩等のオニウム塩などの各種カチオン重合開始剤；トリス(トリハロメチル)-s-トリアジン及びその誘導体等のハロゲン化化合物；スルホン酸の2-ニトロベンジルエステル；イミノスルホナート；1-オキソ-2-ジアゾナフトキノン-4-スルホナート誘導体；N-ヒ

ドロキシイミド＝スルホナート；トリ（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン誘導体；ビススルホニルジアゾメタン類；スルホニルカルボニルアルカン類；スルホニルカルボニルジアゾメタン類；ジスルホン化合物等が用いられる。但し、各種カチオン重合開始剤は、用いるエポキシ樹脂（E）が有機溶剤に難溶性の微粒状エポキシ樹脂の場合には使用可能であるが、脂環式エポキシ樹脂など、芳香環を含まないエポキシ樹脂の場合には、カチオン重合を引き起こし、現像性を低下させることがあるので、好ましくない。また、トリス（トリハロメチル）－
 10 s－トリアジン及びその誘導体等のハロゲン化合物は、発生したハロゲン化水素が活性エネルギー線照射（二次選択照射）後の加熱処理時にガス化して非照射部の耐現像性を低下させることがあるので注意を要する。このようなことから、不揮発性のスルホン酸を発生させるスルホン酸の2－ニトロベンジルエステル；イミノスルホナート；1－オキソ－2－ジアゾナフトキノ－4－スルホナート誘導体；N－ヒドロキシイミド＝スルホナート；トリ（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン誘導体；ビススルホニルジアゾメタン類；スルホニルカルボ
 20 ニルアルカン類；スルホニルカルボニルジアゾメタン類；ジスルホン化合物等が好ましい。

【0025】前記光酸発生剤（C）の市販されているものとしては、例えばユニオン・カーバイト社製のCYRACURE（登録商標）UVI－6950、UVI－6970、旭電化社製のオプトマーSP－150、SP－151、SP－152、SP－170、SP－171、日本曹達社製のCI－2855、デグサ社製のDe g a c e r e K I 85 Bなどのトリアリールスルホニウム塩や、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア261などのフェロセニウム塩、非置換又は置換されたアリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩；三和ケミカル社製のs－トリアジン、TTC－トリアジン、TFE－トリアジン、トリアジンAなどのトリス（トリクロロメチル）－s－トリアジン及びその誘導体；みどり化学社製のベンゾイントシレート、MBZ－101、PYR－100、SI－100、SI－101、SI－105、PI－105、NDI－105、NAI－101、NAI－105、NAI－106、PAI－101、DS－101などのスルホン酸発
 30 生剤がある。

【0026】これら光酸発生剤（C）の配合割合は、前記樹脂化合物（A）100重量部当たり、2～40重量部が適当である。上記範囲より少ない場合、活性エネルギー線照射により生成する酸が少なくなり、パターン形成ができなくなる。一方、上記範囲より多い場合、これらの化合物自身の光吸収により感度が低下し易くなるので好ましくない。

【0027】前記光ラジカル重合開始剤（D）として
 は、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイ
 40

ンエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類、アセトフェノン、2，2－ジメトキシ－2－フェニルアセトフェノン、2，2－ジエトキシ－2－フェニルアセトフェノン、1－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン類、2－メチル－1－[4－（メチルチオ）フェニル]－2－モルホリノプロパノン－1、2－ベンジル－2－ジメチルアミノ－1－（4－モルホリノフェニル）－ブタノン－1等のアミノアセトフェノン類、2－メチルアントラキノ、2－エチルアントラキノ、2－t－ブチルアントラキノ、1－クロロアントラキノ等のアントラキノ類、2，4－ジメチルチオキサント、2，4－ジエチルチオキサント、2－クロロチオキサント、2，4－ジイソプロピルチオキサント等のチオキサント類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類又はキサントン類などがあり、これら公知慣用の光ラジカル重合開始剤を単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。さらに、このような光ラジカル重合開始剤

（D）は、N，N－ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N，N－ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ベンチル－4－ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類のような公知慣用の光増感剤の1種あるいは2種以上と組み合わせ用いることができる。このような単独又は2種類以上を組み合わせた時の光ラジカル重合開始剤（D）の活性化する波長が、前記光酸発生剤（C）の活性化する限界波長（ λ_1 ）より長波長となる光ラジカル重合開始剤の組み合わせが用いられる。好ましくは、上記 λ_1 より50nm以上長波長の活性エネルギー線で活性化する光ラジカル重合開始剤の組み合わせが用いられる。

【0028】これら光ラジカル重合開始剤（D）の配合割合（光増感剤と組み合わせる場合には合計量）は、前記化合物（B）及び1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物の合計量100重量部当たり、2～30重量部が適当である。上記範囲より少ない場合、組成物の光硬化性、アルカリ水溶液に対する溶解性が劣るため好ましくない。一方、上記範囲より多い場合、これらの化合物自身の光吸収により感度が低下し易くなるので好ましくない。

【0029】前記エポキシ樹脂（E）としては、公知慣用の各種エポキシ樹脂、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラ
 50

ック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル化合物、テレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル化合物、トリグリシジリスシアヌレート、N, N, N', N' -テトラグリシジ尔蒙タキシレンジアミン、N, N, N', N' -テトラグリシジビスアミノメチルシクロヘキサン、N, N-ジグリシジリアニリンなどのグリシジリアミン化合物などの公知慣用のエポキシ化合物があるが、グリシジリアミン化合物は、活性エネルギー線照射により光酸発生剤 (C) から発生した酸を吸着するので、多量に添加することは好ましくない。これらのエポキシ樹脂は、単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。さらに、好適な態様としては、トリグリシジリスシアヌレートやビスシレンジグリシジルエーテルなどの有機溶剤に難溶性の粉体エポキシ樹脂が、全エポキシ樹脂中に20重量%以上含まれることが好ましい。粉体エポキシ樹脂の割合が少ない場合、エポキシ樹脂の粘性や疎水性により現像性を低下させる場合がある。また、前記光酸発生剤 (C) の種類によっては、エポキシ樹脂の光カチオン重合が起こり、現像性をさらに低下させる場合がある。

【0030】これらのエポキシ樹脂 (E) の配合割合は、前記樹脂化合物 (A) 及び化合物 (B) から誘導される酸に対して、0.6~1.8当量であることが、熱硬化後の耐熱性、電気絶縁性、銅箔との接着性などの特性面から好ましい。

【0031】本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、塗膜の密着性、硬度、はんだ耐熱性等の特性を上げる目的で、硫酸バリウム、タルク、シリカ、酸化アルミニウムなどの公知慣用の無機充填剤を配合できるが、水酸化アルミニウムなどの塩基性無機充填剤は、活性エネルギー線照射により発生した酸を中和するため、好ましくない。これらの無機充填剤の配合割合は、前記樹脂化合物 (A) 100重量部当たり、100重量部以下が適当であり、好ましくは5~50重量部である。上記範囲より多い場合、塗膜の強度の低下、感度低下などを生じるので好ましくない。

【0032】さらに、本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、公知慣用の着色顔料、着色染料、熱重合禁止剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、カップリング剤等を配合できる。また、感度アップの目的で、必要に応じて、フェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、ピレン系、メロシアニン系、ケトクマリン系、チオキサントン系などの増感色素を配合できる。さらに必要に応じて、潜在性の硬化触媒として、イミダゾール塩類や三フッ化ホウ素錯体、有機金属塩等を添加することができる。また、プリント配線板の回路、即ち銅の酸化防止の

目的で、アデニン、ビニルトリアジン、ジシアンジアミド、オルソトリルビグアニド、メラミン等の化合物、又はこれらの塩を添加することができるが、前記光酸発生剤 (C) から発生する酸を吸着するため、多量に添加することは好ましくない。これらの化合物の配合割合は、前記樹脂化合物 (A) 100重量部当たり20重量部以下であり、これらを添加することにより、硬化塗膜の耐薬品性や銅箔との接着性が向上する。

【0033】さらに、本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、酸性領域で変色するpH指示薬、例えば、メチルバイオレット、メチルエロー、メチルオレンジ、メチルレッド、2, 4-ジニトロフェノール、2, 6-ジニトロフェノール、チモールブルー、トロペオリンO、プロモフェノールブルー、プロモクレゾールグリーンなどを添加することもできる。これらを添加した場合、活性エネルギー線照射により発生した酸により塗膜の色調が変わり、露光位置の整合性が露光工程終了基板で容易に確認でき、現像前に不良品の判別が容易に行えるという利点が得られる。

【0034】本発明のポジ型の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、スクリーン印刷法、ロールコート法等の方法により基材上に塗布し、形成された塗布層に光学フィルター等で前記光酸発生剤 (C) の活性化する限界波長 (λ_1) 以下の波長をカットした活性エネルギー線を照射 (一次照射) し、エチレン性不飽和結合を有する化合物を光ラジカル重合させ、タックフリーの塗膜を形成する。その後、形成された塗膜に、所定の露光パターンを形成したフォトマスクを通して光酸発生剤 (C) の活性化する波長を含む活性エネルギー線を選択的に照射 (二次選択照射) し、さらに、約60~120℃で5~40分、好ましくは70~100℃で10~20分、加熱処理することにより、二次選択照射部分において、前記酸分解性エステル基を有する樹脂化合物 (A)、及び前記一次照射によって光ラジカル重合した1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有し、かつ、酸により分解してカルボン酸を生成する基を有する化合物 (B) の重合物が、活性エネルギー線照射により光酸発生剤 (C) から発生した酸の触媒作用により、熱分解され、アルカリ水溶液に可溶性となる。次いで、活性エネルギー線照射部 (二次選択照射部) のみをアルカリ水溶液による現像で溶解・除去することにより、ポジ型レジストパターンを形成できる。その後、約140~180℃で15~120分、加熱処理することにより、光酸発生剤が熱分解して酸を発生し、この酸により酸分解性エステル基を有する樹脂化合物 (A) が分解して発生した酸及び一次照射により光カチオン重合した化合物 (B) の重合物が分解して発生した酸、又は酸分解性エステル自体の熱分解により発生した酸が、エポキシ樹脂と架橋反応し、耐熱性、電気絶縁性に優れた樹脂絶縁パターンを得ることができる。

10

20

30

40

50

【0035】このようなポジ型の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を多層プリント配線板の中間絶縁層作製に用いる場合、例えば、回路形成されたプリント配線板に塗布し、光学フィルターで前記光酸発生剤（C）の活性化する限界波長（ λ_1 ）以下の波長をカットした活性エネルギー線を照射（一次照射）し、タックフリーの塗膜を形成した後、光酸発生剤の活性化する波長を含む活性エネルギー線をバイヤホール形成部のみに選択的に照射（二次選択照射）することにより、バイヤホール形成部のみ酸が発生し、さらに、約60～120℃で5～40分、好ましくは70～100℃で10～20分、加熱処理した後、アルカリ水溶液で現像することにより、前記と同じ作用によりバイヤホール形成部の樹脂組成物がアルカリ水溶液で溶解・除去される。この1回の現像で目的の深さが得られない場合、上記選択的な活性エネルギー線の照射（二次選択照射）、加熱処理、現像を繰り返すことにより、バイヤホールが形成される。その後さらに、約140～180℃で15～120分、加熱処理することにより、前記と同じ作用により、耐熱性、電気絶縁性に優れた塗膜を得ることができる。この後、無電解銅めっき、電解銅めっきし、その後、エッチングレジストを用いてエッチングすることにより、第二層目の回路が形成される。あるいは逆に、銅めっきエッチング加熱硬化の工程順序を採用することもできる。これら各工程を順次繰り返すことにより、所望の層数の多層プリント配線板を製造できる。

【0036】前記塗膜の現像に用いられるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの強アルカリ水溶液を用いることができるが、前記樹脂化合物（A）がポリカルボン酸から誘導された重合体の場合、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などの弱アルカリ水溶液が使用できる。また、活性エネルギー線の照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線、電子線なども露光用活性エネルギー線として利用できる。

【0037】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り全て重量基準である。

【0038】合成例1

温度計、攪拌器、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、メチルイソブチルケトン362.7部とアゾビスイソブチロニトリル11.5部を入れ、75℃に加熱した。そこに、アクリル酸72.0部、メタクリル酸メチル215.7部の混合溶液を3時間かけて滴下した。その後、さらに4時間攪拌し、樹脂溶液を得た。得

られた共重合樹脂は、重量平均分子量が16,000で、酸価が193mg KOH/gであった。この樹脂溶液を常温まで冷却後、ビニルイソブチルエーテル150部を加え、50℃で50時間反応させることにより、上記樹脂のカルボキシル基の95%にビニルイソブチルエーテルが付加したことを酸価の測定により確認した。この反応溶液中に、アセチルオキシエチルメタクリレート255.1部を加え、残存している未反応のイソブチルビニルエーテル及び溶剤のメチルイソブチルケトン进行分留装置により除去し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液をA-1ワニスと称す。

【0039】合成例2

温度計、攪拌器、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、メチルイソブチルケトン210.0部とフェノールノボラック樹脂（昭和高分子（株）製BRG-558）210.0部を入れ、90℃で加熱・溶解した。この樹脂溶液を60℃まで冷却後、ビニルイソブチルエーテル400部を加え、60℃で80時間反応させることにより、上記樹脂のフェノール性水酸基の93%にビニルイソブチルエーテルが付加したことを酸価の測定により確認した。この反応溶液中に、メトキノン0.1部とフェノキシエチルメタクリレート213.2部を加え、残存している未反応のビニルイソブチルエーテル及び溶剤のメチルイソブチルケトン进行分留装置により除去し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液をA-2ワニスと称す。

【0040】合成例3

温度計、攪拌器、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジイソブチルエーテル210.0部とクレゾールノボラック樹脂（昭和高分子（株）製CRG-951）240.0部を入れ、90℃で加熱・溶解した。この樹脂溶液を常温まで冷却後、無水コハク酸80部とトリフェニルホスフィン5.0部を加え、80℃で10時間反応させることにより、カルボキシル基含有クレゾール樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を60℃まで冷却後、ビニルシクロヘキシルエーテル378部を加え、60℃で72時間反応させることにより、上記樹脂のカルボキシル基の92%にビニルシクロヘキシルエーテルが付加したことを酸価の測定により確認した。この反応溶液中に、メトキノン0.1部とアセチルオキシエチルメタクリレート203.2部を加え、残存している未反応のビニルシクロヘキシルエーテル及び溶剤のジイソブチルエーテル进行分留装置により除去し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液をA-3ワニスと称す。

【0041】合成例4

温度計、攪拌器、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコにモノ（2-アクリロイルオキシエチル）ヘキサヒドロフタル酸270部と重合禁止剤0.05部を入れ、ビニルイソブチルエーテル200部を加え、50℃で50時間反応させることにより、上記化合物のカルボ

キシル基の99.7%にビニルイソブチルエーテルが付加したことを酸価の測定により確認した。この溶液を常温まで冷却後、反応物中に残存している未反応のビニルイソブチルエーテルを分留装置により除去し、目的の化合物を得た。この化合物をB-1化合物と称す。

【0042】合成例5

温度計、攪拌器、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコにモノ(2-メタクリロイルオキシエチル)ヘキサヒドロフタル酸284部と重合禁止剤0.05部を入れ、ビニルイソブチルエーテル200部を加え、50℃で50時間反応させることにより、上記化合物のカル

A-1ワニス	100部
B-1化合物	25部
Lucirin TPO	
(BASF社製のラジカル重合開始剤)	5部
フタロシアニングリーン	0.5部
UVI-6950	
(ユニオン・カーバイト社製の光酸発生剤)	6部
シリコーン系消泡剤	1部
メチルレッド	0.2部
硫酸バリウム	10部
TEPIC-H (日産化学工業(株)製のエポキシ樹脂)	25部
微粉シリカ	1部
合計	173.7部

【0044】実施例2

合成例2及び合成例4で得られたA-2ワニス及びB-1化合物を用いた以下の配合成分を、3本ロールミルに

A-2ワニス	100部
B-1化合物	25部
Lucirin TPO	5部
フタロシアニングリーン	0.5部
UVI-6950	6部
アントラセン	0.5部
シリコーン系消泡剤	1部
2MZ-OK (四国化成工業(株)製のイミダゾール塩)	0.2部
硫酸バリウム	5部
TEPIC-H	35部
YX-4000	
(油化シェルエポキシ(株)製のエポキシ樹脂)	5部
微粉シリカ	1部

合計 184.2部

【0045】実施例3

合成例3及び合成例5で得られたA-3ワニス及びB-2化合物を用いた以下の配合成分を、3本ロールミルに

A-3ワニス	100部
B-2化合物	20部
Lucirin TPO	5部
イルガキュア 819	

ボキシル基の99.7%にビニルイソブチルエーテルが付加したことを酸価の測定により確認した。この反応物を常温まで冷却後、反応物中に残存している未反応のビニルイソブチルエーテルを分留装置により除去し、目的の化合物を得た。この化合物をB-2化合物と称す。

【0043】実施例1

合成例1及合成例4で得られたA-1ワニス及びB-1化合物を用いた以下の配合成分を、3本ロールミルにて練肉し、ポジ型の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を得た。

て練肉し、ポジ型の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を得た。

て練肉し、ポジ型の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を得た。

(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のラジカル重合開始剤	1部
フタロシアニングリーン	0.5部
UVI-6970	
(ユニオン・カーバイド社製の光酸発生剤)	6部
シリコーン系消泡剤	1部
硫酸バリウム	5部
TEPIC-H	30部
YX-4000	10部
微粉シリカ	1部

合計 179.5部

【0046】比較例1

温度計、攪拌器、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル362.7部とアゾビスイソブチロニトリル11.5部を入れ、75℃に加熱せしめた。そこに、アクリル酸72.0部、メタクリル酸メチル330部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート65.0部の混合溶液を3時間かけて滴下した。その後、さらに4時間攪拌し、樹脂溶液を得た。得られた共重合樹脂は、重量平均分子量が21,000で、酸価が118mg KOH/gであつ

た。この樹脂溶液を常温まで冷却後、ビニルイソブチルエーテル150部を加え、50℃で30時間反応させることにより、上記樹脂のカルボキシル基の85%にイソブチルビニルエーテルが付加したことを酸価の測定により確認した。この反応溶液中に、残存している未反応のビニルイソブチルエーテルを分留装置により除去し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液をC-1ワニスと称す。このC-1ワニスを用いた以下の配合成分を、3本ロールミルにて練肉し、溶剤乾燥型のポジ型の感光性・熱硬化性樹脂組成物を得た。

C-1ワニス	200部
フタロシアニングリーン	0.6部
ジシアンジアミド	0.5部
SP-150	6部
シリコーン系消泡剤	1部
硫酸バリウム	10部
TEPIC-H	25部
微粉シリカ	1部
ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート	10部

合計 254.1部

【0047】性能評価：

(1) 指触乾燥性

前記実施例1～3の各光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を、それぞれ銅張基板上にスクリーン印刷で全面塗布した。紫外線カットフィルターL-37(kenko社製)を設置した紫外線コンベア露光装置(メタルハライドランプ)を用い、80W、3.5m/sの条件で前記L-37透過光にて全面露光することにより乾燥させた。一方、比較例1の感光性・熱硬化性樹脂組成物は、銅張基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80℃で20分間加熱して乾燥させた。それらの塗膜表面の指触乾

燥性を以下の基準で評価した。

- ：全く、べた付きのないもの
 △：ほんの僅かに、べた付きのあるもの
 ×：べた付きのあるもの

【0048】(2) 乾燥重量減少率

前記実施例1～3及び比較例1で得られた各感光性樹脂組成物を、それぞれガラス板に塗布し、前記(1)指触乾燥性試験と同条件で乾燥した。乾燥前後の重量を測定し、下記(式-1)にて乾燥重量減少率を算出した。

【数1】

$$\text{乾燥重量減少率 (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_0} \times 100 \quad \dots \text{(式-1)}$$

W0：塗布前(ガラス板のみ)の重量

W1：塗布後(ガラス板と乾燥前感光性樹脂組成物)の重量

W2：乾燥後(ガラス板と乾燥後感光性樹脂組成物)の重量

物の重量

【0049】(3) 現像性

前記実施例1～3及び比較例1で得られた各樹脂組成物を、回路形成されたプリント配線板にスクリーン印刷で

それぞれ全面塗布し、前記(1)指触乾燥性試験と同条件で乾燥した。これらの基板にポジフィルムを当て、露光量 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光条件で露光した。さらに、 90°C で20分間加熱処理した後、スプレー圧 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ の $1\text{wt}\%\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液で1分間現像し、パターンを形成した。それらの現像性を以下の基準で評価した。

- : 完全に、現像されているもの
 △ : 僅かに、現像残りがあるもの
 × : 全く、現像されないもの

【0050】(4) はんだ耐熱性

前記実施例1～3及び比較例1で得られた各樹脂組成物を、回路形成されたプリント配線板にスクリーン印刷で約 $20\mu\text{m}$ の膜厚でそれぞれ全面塗布し、前記(2)現像性試験と同条件で樹脂パターンを形成した。この基板を、 150°C で60分熱硬化し、評価基板を作製した。

ロジン系フラックスを塗布した評価基板を、予め 260°C に設定したはんだ槽に30秒間浸漬し、イソプロピルアルコールでフラックスを洗浄した後、目視によるレジスト層の膨れ・剥がれ・変色について評価した。◎ :

全く変化が認められないもの

○ : ほんの僅か変化したもの

△ : 塗膜の膨れ、剥がれが20%以下のもの

× : 塗膜の膨れ、剥がれが20%以上のもの

【0051】(5) 絶縁特性

- 10 IPC B-25のクシ型電極Bクーポンを用い、前記と同じ条件で評価基板を作製し、このクシ型電極にDC500Vのバイアスを印加し、初期絶縁抵抗値を測定した。

【0052】前記各試験で得られた結果を表1に示す。

【表1】

特 性	実施例			比較例
	1	2	3	1
指触乾燥性	○	○	○	○
乾燥重量減少率	1%未満	1%未満	1%未満	32%
現像性	○	△	○	○
はんだ耐熱性	○	○	○	○
絶縁特性(Ω)	1.2×10^{14}	5.6×10^{14}	4.8×10^{14}	4.8×10^{14}

表1に示されるように、本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を用いることにより、乾燥後の体積収縮を生ずることなくはんだ耐熱性、電気絶縁性に優れた樹脂絶縁パターンを形成できることがわかる。

【0053】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、環境を汚染することなく、耐熱性・電気絶縁性に優れた塗膜を形成することができる。また、活性エネルギー線の一次照射により体積収縮を生ずることなくタックフリーの塗膜を形成することができ、樹脂絶縁層の膜厚コントロー

ルが容易になると共に、省エネルギー化にも貢献し、作業時間を短縮することができる。さらに、活性エネルギー線の一次照射によりタックフリーの塗膜を形成した後、活性エネルギー線の二次選択照射、加熱、現像処理によってポジ型レジストパターンを形成でき、その後、無電解銅めっき・電解銅めっきすることにより、中間絶縁層に容易に高密度のバイヤホールを形成することができる。また、これらの工程を繰り返すことにより、高密度のビルドアップ多層配線基板を容易に、かつ安価に製造することが可能になる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テコード(参考)

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

C 5 E 3 3 9

157/04

157/04

5 E 3 4 6

161/14

161/14

163/00

163/00

G 0 3 F 7/029

G 0 3 F 7/029

7/032
// H O 5 K 3/06
3/28
3/46

7/032
H O 5 K 3/06 H
3/28 D
3/46 T

(72) 発明者 斎藤 照夫
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

F ターム (参考) 2H025 AA10 AA20 AB15 AC01 AC06
AC08 AD03 BC14 BC34 BC85
BE00 BG00 CB00 CB29 CB30
CB41 CB43 CB45 CB51 CB52
CB55 DA01 FA05 FA06 FA12
FA15 FA29
4J002 BG011 CG031 CD042 CD052
CD122 CD132 CD142 EB117
EE038 EE058 EH076 EQ017
EU187 EU238 EV217 EV247
EV297 EV308 FD010 FD207
FD208 GQ05
4J027 AA01 AA08 AC03 AC04 AC06
AH03 AJ01 AJ05 AJ08 BA02
BA04 BA05 BA08 BA17 CA10
CA23 CA25 CA26 CB10 CC05
CC06 CC07 CD10
4J038 CG031 DA041 DB002 FA112
GA03 GA06 KA04 MA02 MA14
NA21 PA17 PA19
5E314 AA27 AA31 AA32 AA45 BB11
CC07 DD06 DD07 FF01 GG17
GG24 GG26
5E339 CC01 CC02 CD01 CF16 CF18
DD05
5E346 AA43 CC09 CC32 CC55 DD03
DD23 DD24 DD33 EE39 HH08
HH18 HH40